Über vielkernige kondensierte Systeme mit sauerstoffhaltigen heterocyclischen Ringen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Hans Joachim Rossius
aus Frankfurt am Main

1941

Buchdruckerei Carl Ritter & Co., Wiesbaden

Gutachter: Professor Dr. W. Borsche

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Oktober 1939

D 30

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung
der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

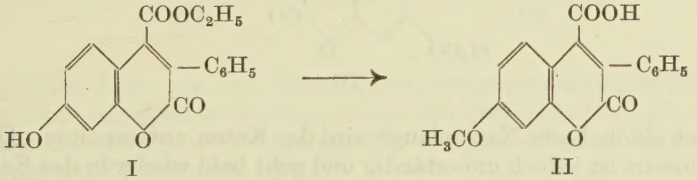
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0108

In dem hiesigen Institut sind seit langem Untersuchungen im Gang, vielkernige kondensierte Ringsysteme mit eingebauten Heteroringen darzustellen. Vielkernige Ringsysteme mit Stickstoff als Heteroatom sind, wie die zahlreichen von hier ausgegangenen Veröffentlichungen zeigen, bereits eingehend bearbeitet. Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, vielkernige Ringsysteme mit Sauerstoff als Heteroatom zu synthetisieren. Zur Darstellung solcher Stoffe wurden Phenyl-cumarin-, Phenyl-cumaron- und Phenyl-furan-carbonsäuren auf ihre Neigung zu intramolekularen Ringschlüssen untersucht.

Borsche und Niemann[1]) haben bei der Kondensation von Phenyl-cyanbrenztraubensäureester mit Resorcin den Phenyl-3-oxy-7-cumarin-4-carbonsäureäthylester (I) erhalten. Aus diesem Ester wurde die Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäure (II) dargestellt.



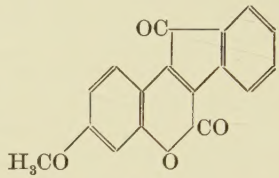
I II

Diese Säure ließ sich mit reinstem Thionylchlorid gut in das betreffende Säurechlorid überführen. Als ich versuchte, mittels Aluminiumchlorid den Ring intramolekular zu schließen, erhielt ich ein Anlagerungsprodukt von Aluminiumchlorid an das gebildete Ringketon. Die Verbindung war so beständig, daß mit Hilfe von Lösungsmitteln keine Trennung der Komponenten erzielt werden konnte. Auch durch Sublimation war der Gehalt an Aluminiumchlorid nicht zu verringern. Ein stöchiometrisches Verhältnis bestand nicht, so daß ich annehme, daß das Aluminiumchlorid

[1]) B 62[2043].

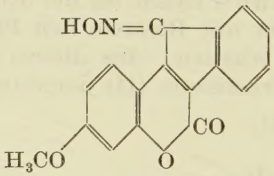
sich mit dem Keton in fester Lösung befindet. Als ich das Aluminiumchlorid durch Phosphoroxychlorid ersetzte, gelang der Ringschluß zum:

3,4-Dihydro-4,9-dioxo-3-oxa-1,2-benzofluoren. (III).



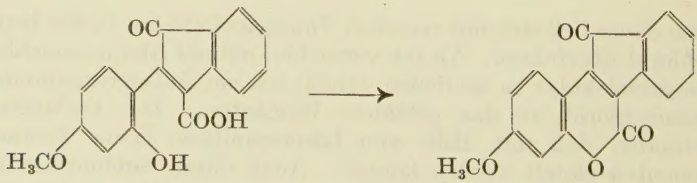
III

Schon Borsche uud Niemann haben erwähnt, daß bei der Destillation der Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäure (II) im Destillationskolben ein roter Farbstoff als Rückstand hinterbleibt, der in Lösung eine violette Fluorescenz zeigt. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für das 3,4-Dihydro-4,9-dioxo-3-oxa-1,2-benzofluoren. (III). Ich nehme an, daß bereits damals als Nebenprodukt das Keton erhalten wurde, ohne weiter untersucht zu werden. Der Ring läßt sich also auch durch thermische Behandlung der Säure schließen. Der Versuch, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Ketons zu bilden, schlug fehl. Dagegen gelang es mir, das Oxim IV zu erhalten.



IV

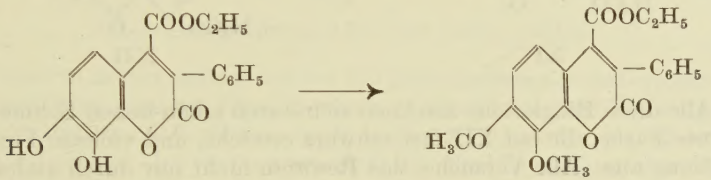
Durch alkoholische Natronlauge wird das Keton aufgespalten. Die freie Cumarinsäure ist jedoch unbeständig und geht bald wieder in das Keton III über.



III

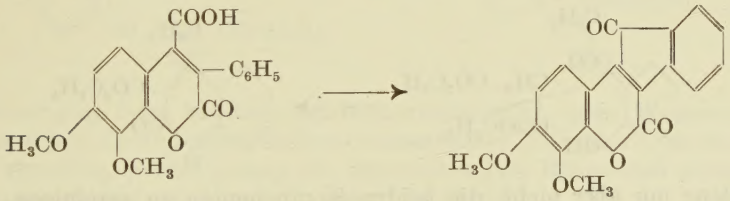
Eine Reduktion der Carbonylgruppe zur CH_2-Gruppe mit Hydrazin nach Staudinger ließ sich nicht durchführen.

Die neue Reaktion habe ich weiterhin folgendermaßen variiert. Bei der Kondensation von Phenylcyanbrenztraubensäureester und Pyrogallol mit gasförmiger Salzsäure in Eisessig erhielt ich den Phenyl-3-dioxy-7,8-cumarin-4-carbonsäureäthylester (V). Die Methylierung der beiden Oxygruppen gelang ohne Verluste mittels Diazomethan.



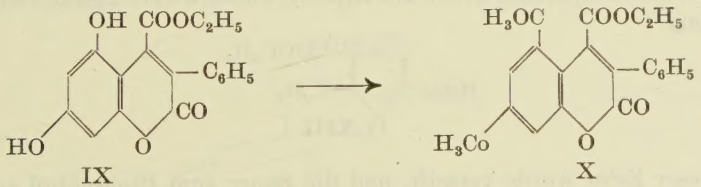
V VI

Der Phenyl-3-dimethoxy-7,8-cumarin-4-carbonsäureäthylester (VI) wurde zur Säure VII verseift, die beim Umsatz mit Phosphoroxychlorid das erwartete 1,2-(1,6-Dimethoxy-benzo-1,2)-4,9-dioxo-4,9-dihydro-3 oxafluoren (VIII) ergab.



VII VIII

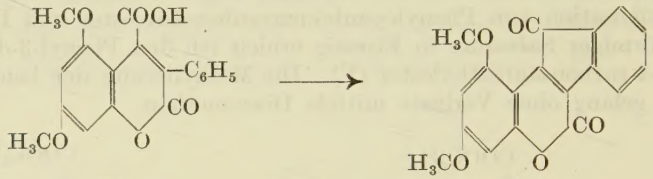
Weiterhin habe ich von Phenylcyanbrenztraubensäureäthylester und Phoroglucin ausgehend in derselben Weise den Phenyl-3-dioxy-5,7-cumarincarbonsäure-4-äthylester (IX) dargestellt. Die Methylierung zu X und die Verseifung zu XI gelangen leicht.



IX X

Auch bei der Phenyl-3-dimethoxy-5,7-cumarin-4-carbonsäure (XI) ließ sich der Ring nur mit Phosphoroxychlorid schließen zum:

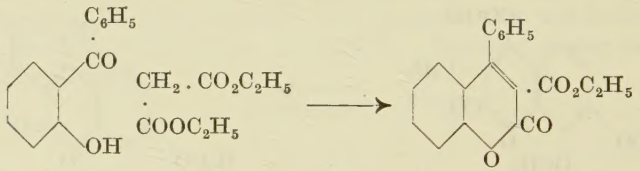
1,2 (4,6-Dimethoxy-benzo-1,2)-4,9-dioxo-9,4-dihydro-3-oxa-fluoren. (XII).



XI XII

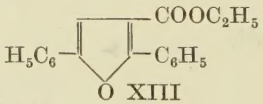
Alle diese Ringketone zeichnen sich durch einen hohen Schmelzpunkt, tief-rote Farbe, die bei XII fast schwarz erreicht, und violette Fluorescenz in Lösung aus. Alle Versuche, das Resorcin nicht nur durch andere mehrwertige Phenole, sondern auch z. B. durch β-Naphthol zu ersetzen, schlugen fehl. Es wurden in diesen Fällen mit Schwefelsäure nur sulfurierte Produkte, oder bei der Anwendung von Salzsäure als Kondensationsmittel, nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Um zum Phenyl-4-cumarin-carbonsäureäthylester-3 zu gelangen, versuchte ich 2-Oxybenzophenon mit Malonester zu kondensieren:



Es gelang mir aber nicht, die beiden Komponenten zu vereinigen.

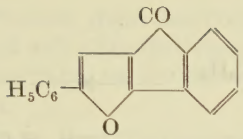
Um festzustellen, ob sich auch mehrkernige Systeme mit zwei kondensierten Fünfringen aufbauen lassen, untersuchte ich die von Kapf und Paal[1]) bereits dargestellte 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäure auf ihre Neigung zum intramolekularen Ringschluß. Aus Phenacylbromid und Natriumbenzoylessigester erhielt ich den Phenacyl-benzoyl-essigester, der unter Wasserabspaltung in den 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäureester (XIII) überging.



XIII

Dieser Ester wurde verseift, und die Säure zum Ringschluß angesetzt. Es gelang nur mit Phosphoroxychlorid das Keton XIV zu erhalten.

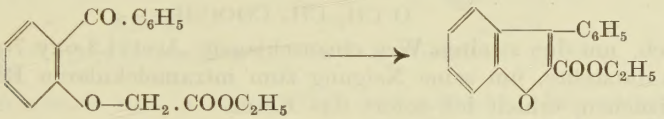
[1]) B 21^{3059}.



XIV

2,3-(5-Phenyl-furano-3,2)-1-oxo-inden. (XIV).

Während es mir so gelang, bei der 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäure den Ring zu schließen, und ein Ringketon mit zwei kondensierten Fünfringen zu gewinnen, glückte mir der Ringschluß bei der 3-Phenyl-cumaron-2-carbonsäure (XVI) nicht. Ich nehme an, daß die Nachbarstellung der Sauerstoffbrücke des Furanringes zur Carbonylgruppe des neuzubildenden Fünfringes dafür verantwortlich ist. Um zur 3-Phenyl-cumaron-2-carbonsäure zu gelangen, kondensierte ich 2-Oxybenzophenon mit Bromessigester zu 2-Benzoyl-phenoxyessigester (XV).

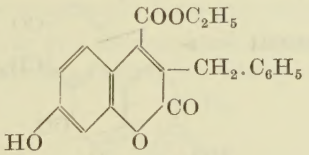


XV XVI

Dieser ging beim Erhitzen mit Natriumalkoholat unter Wasserabspaltung in den 3-Phenyl-cumaron-2-carbonsäureester XVI über. Er ließ sich glatt verseifen, jedoch gelang der intramolekulare Ringschluß weder mit Aluminiumchlorid, noch mit Phosphoroxychlorid.

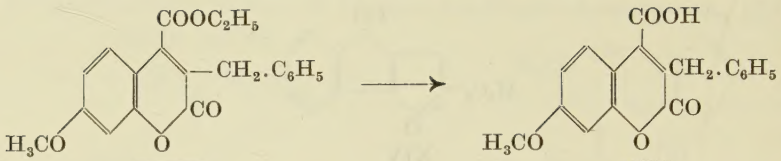
Zur Synthese weiterer sauerstoffhaltiger Ringsysteme standen mir zwei Wege offen, Ringschluß bei Benzyl-cumarin-carbonsäuren, und Ringschluß bei Phenyl-cumarin-essigsäuren.

Um zu einer substituierten Benzylcumarin-carbonsäure zu gelangen, kondensierte ich Oxalyl-hydrozimtsäureester und Resorcin in Eisessig mit gasförmiger Salzsäure und erhielt Benzyl-3-oxy-7-cumarin-4-carbonsäure-äthylester (XVII).



XVII

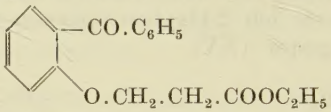
Dieser Ester wurde methyliert und zu Benzyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäure (XIX) verseift.



XVIII XIX

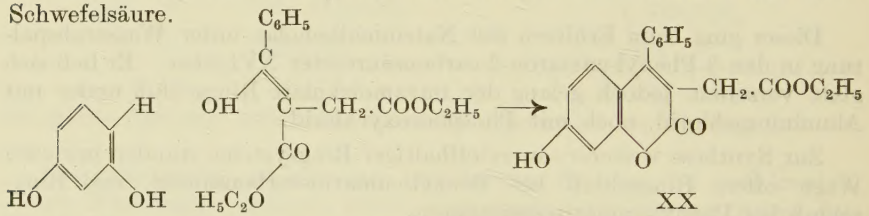
Der Ringschluß gelang weder mit Phosphoroxychlorid noch mit konz. Schwefelsäure. Mit $AlCl_3$ erhielt ich zwar wahrscheinlich das Keton, das jedoch Anteile von $AlCl_3$ enthielt, die sich nicht entfernen ließen.

Durch Kondensation von 2-Oxybenzophenon mit β-Jodpropionsäureester gelangte ich zwar glatt zum 2-Benzoyl-phenoxy-propionsäureester, jedoch gelang es nicht, durch intramolekulare Wasserabspaltung den Ring zum 5,6-Benzo-2-pyran-3-carbonsäureester zu schließen.



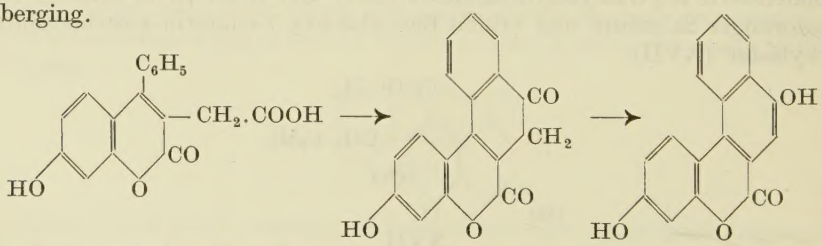
Als ich, um den zweiten Weg einzuschlagen, Acetyl-3-oxy-7-phenyl-4-cumarin darstellte, um seine Neigung zum intramolekularen Ringschluß zu untersuchen, erhielt ich sofort das Keton.

Ich kondensierte Benzoylbernsteinsäureester und Resorcin mit konz. Schwefelsäure.



XX

Der Phenyl-4-oxy-7-cumarin-3-essigsäureäthylester XX entstand wohl, wurde aber sofort zur Säure XXI verseift, die ihrerseits in das Keton XXII überging.

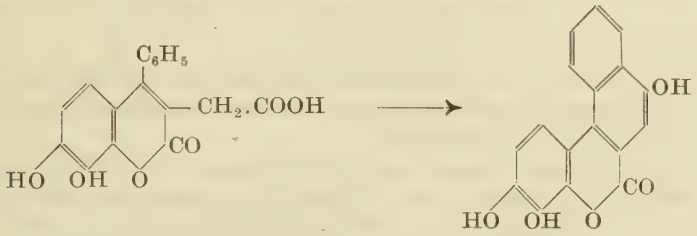


XXI XXII XXIIa

Dieses zeigt keinerlei Ketonreaktionen, so daß ich annehme, daß es sich in das stabilere Phenol XXIIa umgelagert hat. Das Gleichgewicht

liegt sehr auf Seiten des Phenols, denn das Oxim konnte nicht dargestellt werden. Die Tatsache, daß ich ohne Schwierigkeiten ein Dimethyl- und ein Diacetylderivat erhalten habe, ist der Beweis für den Phenolcharakter der vorliegenden Substanz.

Durch Kondensation von Benzylbernsteinsäureäthylester und Pyrogallol mit konz. Schwefelsäure erhielt ich in derselben Weise Phenyl-4-dioxy-7,8-cumarin-3-essigsäureäthylester, der sich ebenfalls nicht isolieren ließ und sofort über die Säure XXIII in das Phenol XXIV überging:



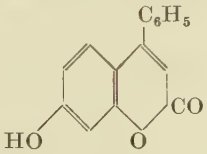
XXIII XXIV

1,2-(4-Oxynaphto-1,2)-7,8-dioxy-cumarin. (XXIV).

Die Ausbeute war in diesem Fall sehr schlecht. Der weitaus größte Teil des Ausgangsmaterials verharzte während der Reaktion. Ich nehme an, daß die Häufung von Hydroxylgruppen die Sulfurierung durch die konz. Schwefelsäure stark begünstigt. Durch Senkung der Reaktionstemperatur versuchte ich die Sulfurierung nach Möglichkeit zu beschränken, es trat jedoch daraufhin keine Kondensation mehr ein. Bei der Kondensation von Benzoylbernsteinsäureäthylester und Phoroglucin mit konz. Schwefelsäure erhielt ich ein zähes Harz, aus dem sich kein definiertes Produkt isolieren ließ.

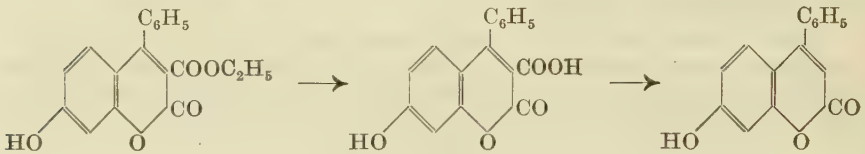
Als ich versuchte, durch Kondensation von substituierten Malonestern und mehrwertigen Phenolen zu substituierten Phenylcumarincarbonsäureestern zu gelangen, erhielt ich in äußerst glatter Reaktion substituierte Cumarine. Ich habe diese neue Cumarinsynthese auf mehrere mehrwertige Phenole und viele substituierte Malonester ausgedehnt und meist mit guter Ausbeute die erwarteten Cumarine erhalten.

Bei der Kondensation von Benzoylmalonester und Resorcin mit gasförmiger Salzsäure in Eisessig erhielt ich Phenyl-4-oxy-7-cumarin (XXV).



XXV

Ich nehme an, daß der zunächst entstandene Phenyl-4-oxy-7-cumarin-3-carbonsäureester sofort zur freien Säure verseift wird. Diese geht dann durch Decarboxylierung in Phenyl-4-oxy-7-cumarin über.

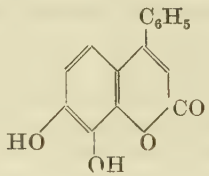


XXV

Zwischenstufen dieser Reaktionsfolge konnten nicht gefaßt werden. Auch als ich konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel anwandte, erhielt ich Phenyl-4-oxy-7-cumarin.

Der Versuch, durch Erniedrigung der Temperatur den Ester zu fassen, schlug fehl, da zur Einleitung der Reaktion eine gewisse Mindesttemperatur notwendig ist, bei der der intermediär gebildete Ester bereits zersetzt wird. Auch sofortiges Ausgießen auf Eis hatte keinen Erfolg.

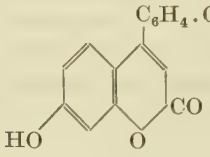
Vom Benzoylmalonester und Pyrogallol ausgehend erhielt ich in derselben Weise Phenyl-4-dioxy-7,8-cumarin (XXVI)[1].



XXVI

Ich habe dieses Verfahren auf Anisoylmalonester und Resorcin bzw. Pyrogallol übertragen und erhielt:

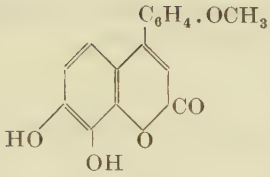
Anisoyl-4-oxy-7-cumarin. XXVII



XXVII

bzw. Anisoyl-4-dioxy-7,8-cumarin. XXVIII.

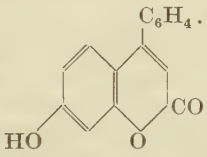
[1]) C 1911 II 1441.
[2]) C 1911 II 1442.



XXVIII

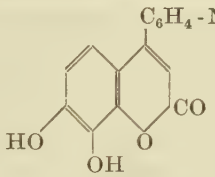
Weiterhin habe ich aus p-Nitro-benzoyl-malonester und Resorcin, oder Pyrogallol

p-Nitrobenzoyl-4-oxy-7-cumarin. XXIX.



XXIX

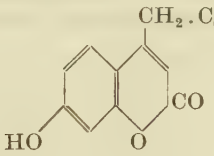
und p-Nitro-d-Phenyl-4-dioxy-7,8-cumarin dargestellt. XXX.



XXX

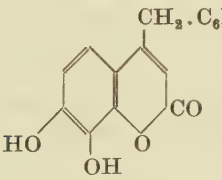
Phenacetylmalonester mit Resorcin oder Pyrogallol kondensiert, ergab:

Benzyl-4-oxy-7-cumarin. XXXI.



XXXI

oder Benzyl-4-dioxy-7,8-cumarin. XXXII.

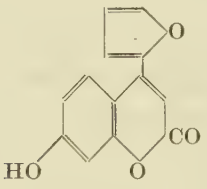


XXXII

Auch Furoylmalonester reagierte bei der Kondensation mit Resorcin oder Pyrogallol in der erwarteten Weise.

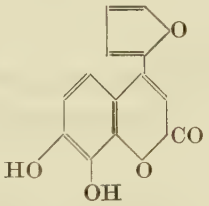
Ich erhielt:

Furoyl-4-oxy-7-cumarin. (XXXIII).



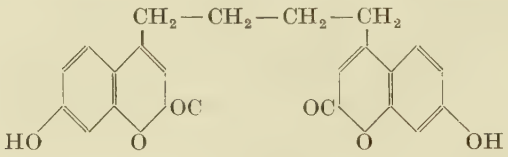
XXXIII

Furoyl-4-dioxy-7,8-cumarin. (XXXIV).



XXXIV

Schließlich habe ich noch Adipinoyl-dimalonester mit Resorcin kondensiert und auf diese Weise einen Stoff mit zwei Cumarinkernen, die durch eine Kette von vier CH_2-Gruppen verknüpft sind, erhalten.



XXXV

1,4 di-(7-oxy-cumarin-4)-butan

Man ersieht aus den angeführten Beispielen, daß diese Synthese sehr verallgemeinerungsfähig ist und zur Darstellung substituierter Cumarine der verschiedensten Art wertvolle Dienste leistet.

Beschreibung der Versuche.

I. Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-carbonsäure-4-chlorid.

2 g der Säure[1]) wurden mit 20 ccm reinstem Thionylchlorid 3 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb das Säurechlorid als fester Körper. Es kristallisierte aus Benzol in weißen Nadeln, die bei 148°—149° schmolzen.

II. Phenyl-3-methoxy-7-cumarin-carbonsäureanilid.

0,5 g Säurechlorid wurden tropfenweise mit frisch destilliertem Anilin versetzt, wobei unter Erwärmung die Bildung des Anilids vor sich ging. Mit etwas warmem Wasser, in dem das Anilid sehr schwer löslich ist, wurde das entstandene Anilinchlorhydrat herausgelöst. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Weiße Nadeln, die bei 193° schmolzen.

0,0173 g Subst.: 0,0473 g CO_2, 0,0067 g H_2O. —
0,0036 g Subst.: 1,16 ccm N (22° C, 756 mm).

$C_{23}H_{17}O_4N$ Ber. C 74,40% H 4,58% N 3,77%
Gef. C 74,57% H 4,33% N 3,71%

III. 3,4-Dihydro-4,9-dioxo-3-oxa-1,2-benzofluoren.

2 g Säurechlorid wurden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 2 g $AlCl_3$ versetzt. Es wurde am Rückfluß 6 Stunden auf dem mäßig siedenden Wasserbad gelassen. Dann wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der eine tiefviolette Farbe zeigte. Er wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert, aus dem er in mikroskopisch kleinen Nädelchen herauskam. Die Lösung in Methanol fluorescierte stark. Auch nach der Sublimation gab der Stoff bei der Analyse keine befriedigenden Werte.

0,0194 g Subst.: 0,0530 g CO_2, 0,0061 g H_2O.

$C_{17}H_{10}O_4$ Ber. C 73,38% H 3,60%
Gef. C 74,51% H 3,52%

[1]) Borsche und Niemann B 62[2043].

Weiter habe ich 0,5 g der Säure in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbad gelassen. Anschließend wurde auf Eis gegeben. Die vorher schon tiefrot gefärbte Schwefelsäure löste sich violett im Wasser, ohne daß ein Niederschlag ausfiel. Es war ohne Zweifel eine Sulfurierung eingetreten. Durch Kochsalz ließ sich die Sulfosäure aussalzen. Andererseits wurde die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumcarbonat gefällt, während das Bariumsalz der organischen Säure gelöst blieb. Nach dem Eindampfen des Wassers hinterblieb eine rote Substanz.

Schließlich habe ich 0,5 g Substanz mit 5 ccm $POCl_3$ versetzt und 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde das überschüssige $POCl_3$ im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbad mit 2 n-Sodalösung zur Entfernung unumgesetzter Säure erwärmt und dann umkristallisiert. Aus Essigester violette Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Die Substanz war halogenfrei.

0,0183 g Subst.: 0,0492 g CO_2, 0,0058 g H_2O.

$C_{17}H_{10}O_4$ Ber. C 73,38% H 3,60%
Gef. C 73,32% H 3,55%

Der Versuch, ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ringketons zu bilden, schlug fehl.

Versuch zur Aufspaltung des Cumarinringes.

0,8 g Na wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 0,3 g des Ringketons 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure gefällt und durch Lösen in verdünnter Sodalösung gereinigt. Aus der Lösung der Säure in Methanol war am anderen Morgen das Ringketon wieder ausgefallen.

IV. Oxim des vorigen.

278 mg des Ringketons werden in 20 ccm Pyridin gelöst und mit 69 mg $NH_2OH.HCl$ versetzt. Nachdem man es 5 Stunden auf dem Wasserbad belassen hat, spritzt man mit Wasser an, wobei das Oxim ausfällt. Es läßt sich aus Methanol umkristallisieren, aus dem es in orangeroten Nädelchen herauskommt.

0,0163 g Subst.: 0,0417 g CO_2, 0,0055 g H_2O. —
0,0025 g Subst.: 1,02 ccm (20° C, 757 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N$ Ber. C 69,62% H 3,75% N 4,87%
Gef. C 69,77% H 3,78% N 4,73%

V. Phenyl-3-dioxy-7,8-cumarin-4-carbonsäureester.

4,3 g Phenylcyanbrenztraubensäureester und 2,5 g Pyrogallol wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Dann gab man 2 g wasserfreies Zinkchlorid dazu und leitete weiterhin bei 80—100° zwei Stunden Salzsäuregas ein. Man ließ über Nacht stehen und fällte dann

durch Eingießen in 1000 ccm Wasser. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, die bei 201° schmolzen.

0,0162 g Subst.: 0,0395 g CO_2, 0,0060 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_6$ Ber. C 66,26% H 4,30%
Gef. C 66,50% H 4,14%

VI. Phenyl-3-dimethoxy-7,8-cumarin-4-carbonsäureester.

3,1 g Phenyl-3-dioxy-7,8-cumarin-4-carbonsäureester werden in etwas Äther und Aceton gelöst und mit 200 ccm ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Man läßt über Nacht im Eis stehen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein fester Rückstand, den man aus verdünntem Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nädelchen, die bei 143° schmelzen.

0,0174 g Subst.: 0,0434 g CO_2, 0,0077 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_6$ Ber. C 67,80% H 5,09%
Gef. C 68,02% H 4,95%

VII. Phenyl-3-dimethoxy-7,8-cumarin-4-carbonsäure.

3 g des Esters wurden 4 Stunden mit 10 ccm Methanol und 10 ccm 1 n-KOH gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel die Säure aus. Aus Methanol hellgelbe Nädelchen, die bei 258° schmolzen.

0,0191 g Subst.: 0,0466 g CO_2, 0,0069 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_6$ Ber. C 66,26% H 4,29%
Gef. C 66,54% H 4,04%

VIII. 1,2-(1,6-Dimethoxy-benzo-1,2)-4,9-dioxo-4,9-dihydro-3-oxa-fluoren.

2,5 g Säure wurden mit 25 ccm $POCl_3$ 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das überschüssige Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende tiefrote Rückstand wurde zur Entfernung nicht umgesetzter Säure mit verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt. Er wurde abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Rotviolette Nädelchen, die bei 264° schmolzen.

0,0167 g Subst.: 0,0430 g CO_2, 0,0058 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_5$ Ber. C 70,13% H 3,90%
Gef. C 70,22% H 3,89%

IX. Oxim des vorigen.

0,1 g des Ringketons wurden mit 0,5 g $NH_2OH.HCl$ in 20 ccm Pyridin gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbad belassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel das Oxim aus. Es ließ sich aus Methanol umkristallisieren. Orangerote Nädelchen, die bei 280° schmolzen.

0,0182 g Subst.: 0,0447 g CO_2, 0,0067 g H_2O. —
0,0027 g Subst.: 0,99 ccm N (20° C, 757 mm).

$C_{18}H_{13}O_5N$ Ber. C 66,87% H 4,03% N 4,33%
Gef. C 66,98% H 4,12% N 4,26%

X. Phenyl-3-dimethoxy-5,7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester.

Der von Borsche und Niemann dargestellte Phenyl-3-dioxy-5,7-cumarin-carbonsäure-4-äthylester (3,2 g) wurde mit 200 ccm ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Aus verdünntem Methanol hellgelbe Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 120° lag.

0,0215 g Subst.: 0,0536 g CO_2, 0,0095 g H_2O.
$C_{20}H_{18}O_6$ Ber. C 67,80% H 5,09%
Gef. C 67,99% H 4,94%

XI. Phenyl-3-dimethoxy-5,7-cumarin-carbonsäure-4.

2,5 g des Esters wurden 4 Stunden mit 10 ccm Methanol und 10 ccm 1 n-KOH gekocht. Die Säure wurde daraus mit verdünnter Salzsäure gefällt. Aus Methanol weiße Nädelchen, die bei 277° schmolzen.

0,0192 g Subst.: 0,0465 g CO_2, 0,0070 g H_2O.
$C_{18}H_{14}O_6$ Ber. C 66,26% H 4,29%
Gef. C 66,05% H 4,08%

XII. 1,2-(4,6-Dimethoxy-benzo-1,2)-4,9-dioxo-9,4-dihydro-3-oxa-fluoren.

1,7 g der Säure wurden mit 17 ccm $POCl_3$ 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich tiefrot. Dann wurde im Vakuum das überschüssige $POCl_3$ abdestilliert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Sodalösung erwärmt und abfiltriert. Aus Essigester tiefrote kleine Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 252° lag.

0,0154 g Subst.: 0,0395 g CO_2, 0,0052 g H_2O.
$C_{18}H_{12}O_5$ Ber. C 70,13% H 3,90%
Gef. C 69,96% H 3,78%

XIII. 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäure[1]).

5 g des 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäureesters wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, im Veresterungskolben mit HCl gesättigt und unter weiterem Einleiten von HCl-Gas 5—6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde dann abdestilliert. Der zurückbleibende Ester wurde nicht isoliert, sondern gleich mit methanolischer Kalilauge zur Säure verseift, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 217°.

XIV. 2,3-(5-Phenyl-furano-3,2)-1-oxo-inden.

1 g der 2,5-Diphenylfuran-3-carbonsäure wurde mit 10 ccm Phosphoroxychlorid versetzt und 8 Stunden am Rückflußkühler auf 120° gehalten. Dann wurde das überschüssige $POCl_3$ im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wurde vorsichtig mit verdünnter Sodalösung versetzt und kurz erwärmt. Es wurde abfiltriert, und der Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umkristallisiert. Mikroskopisch kleine

[1]) B 21^{3059}.

Nädelchen, die spitz sind und sich bei 315—320° zu zersetzen begannen. Bei 329° schmolz dann die dunkel gewordene Substanz.

$C_{17}H_{10}O_2$ 0,0168 g Subst.: 0,0511 g CO_2, 0,0062 g H_2O.
Ber. C 82,93% H 4,07%
Gef. C 82,95% H 4,13%

XV. o-Benzoyl-phenoxyessigester.

17 g o-Oxybenzophenon wurden zu einer Lösung von 2,4 g Na in 50 ccm absolutem Alkohol gegeben. Nach einiger Zeit gab man 16,7 g Bromessigester hinzu und kochte 2—3 Stunden. Man goß in Wasser und ätherte aus. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb eine dickes Öl, das im Vakuum destilliert wurde. Siedepunkt 16 mm, 245°. Nach längerem Stehen erstarrte das Öl zu einer salbenähnlichen Masse. Ausbeute 16,5 g.

XVI. 3-Phenyl-2-cumaron-carbonsäure.

6 g o-Benzoyl-phenoxyessigester wurden mit 2,8 g trockenem Na-äthylat im Ölbad 6 Stunden auf 170—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde aus Alkohol umkristallisiert. Dabei zeigte sich, daß während der Reaktion das entstehende Wasser im alkoholischen Medium einen Teil des Säureesters zur Säure verseift hatte. Aus diesem Grunde wurde der Ester nicht isoliert, sondern alles mit verdünnter methanolischer Kalilauge zur Säure verseift. Aus Methanol weiße tafelförmige Kristalle, Schmelzpunkt 222° unter Decarboxylierung.

$C_{15}H_{10}O_3$ 0,0139 g Subst.: 0,0384 g CO_2, 0,0054 g H_2O.
Ber. C 75,63% H 4,20%
Gef. C 75,35% H 4,35%

XVII. Benzyl-3-oxy-7-cumarin-4-carbonsäureester.

In 70 ccm Eisessig wurden 6 g Hydrozimt-oxal-ester und 2,5 g Resorcin gelöst. Die Lösung wurde dann mit HCl gesättigt und noch weitere 2 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Dann wurde verschlossen über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen, wobei sich der Benzyl-3-oxy-7-cumarin-4-carbonsäureester abschied. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert und aus Methanol oder Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 184,2°.

$C_{19}H_{16}O_5$ 0,0168 g Subst.: 0,0434 g CO_2, 0,0073 g H_2O.
Ber. C 70,37% H 4,94%
Gef. C 70,46% H 4,86%

XVIII. Benzyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäureester.

3,1 g Benzyl-3-oxy-7-cumarin-4-carbonsäureester wurden in einem Gemisch von Äther und Aceton gelöst. Dazu kamen 200 ccm ätherischer

Diazomethanlösung. Man ließ über Nacht im Eisschrank stehen. Dann wurden der Äther und das Aceton abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol oder Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadeln, die bei 98° schmolzen.

0,0173 g Subst.: 0,0450 g CO_2, 0,0084 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_5$ Ber. C 71,01% H 5,33%
Gef. C 70,94% H 5,43%

XIX. Benzyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäure.

3,2 g des Esters wurden mit 20 ccm Wasser, 20 ccm Methanol und 1,4 g KOH 4 Stunden gekocht. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure ausgefällt. Sie kristallisierte aus Methanol in Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 235° lag.

0,0158 g Subst.: 0,0404 g CO_2, 0,0063 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_5$ Ber. C 69,68% H 4,52%
Gef. C 69,73% H 4,46%

XX. Ringschlußversuche.

1 g der Benzyl-3-methoxy-7-cumarin-4-carbonsäure wurde mittels 10 ccm reinsten Thionylchlorids in das Säurechlorid übergeführt. Nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids im Vakuum wurde der Rückstand in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und mit 1 g $AlCl_3$ versetzt. Nachdem das Ganze 6 Stunden auf dem Wasserbad belassen worden war, wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand in Methanol gelöst. Er konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden. Er schmolz bei 255° unter Zersetzung. Beim Verbrennen hinterließ er einen weißen Rückstand von Al_2O_3.

Die Analyse zeigte beträchtliche Abweichungen von den für Kohlenstoff berechneten Werten.

0,0166 g Subst.: 0,0436 g CO_2, 0,0057 g HO_2.

$C_{18}H_{12}O_4$ Ber. C 73,97% H 4,11%
Gef. C 71,63% H 3,84%

Es wurde ferner versucht, den Ring mit $POCl_3$ zu schließen, zumal mit dieser Methode früher schon gute Ergebnisse erzielt wurden. Es war jedoch in diesem Fall ebenso wenig möglich, das Keton zu fassen, wie bei einem Ringschlußversuch mit Schwefelsäure.

XXI. 1,2-(4-Oxynaphto-1,2)-7-oxy-cumarin.

2,6 g Benzoylbernsteinsäureester und 1,1 g Resorcin werden in 10 ccm Schwefelsäure gelöst. Die Mischung erwärmt sich leicht und schäumt. Man läßt über Nacht stehen. Dann gibt man auf Eis. Es fällt ein gelbes Öl aus, das bald erstarrt. Aus verdünntem Methanol kristallisiert es in

gelben glänzenden Blättchen. Sie beginnen sich bei 230° zu zersetzen und schmolzen dann bei 247°.

0,0158 g Subst.: 0,0425 g CO_2, 0,0053 g H_2O.
$C_{17}H_{10}O_4$ Ber. C 73,38% H 3,60%
Gef. C 73,36% H 3,75%

Die Oximierung des Stoffes in Pyridin gelang nicht.

XXII. Methylierung.

1 g des vorher beschriebenen Kondensationsproduktes wurde mit 100 ccm ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Aus Methanol weiße Nadeln, die bei 110° schmolzen.

0,0172 g Subst.: 0,0471 g CO_2, 0,0068 g H_2O.
$C_{19}H_{14}O_4$ Ber. C 74,51% H 4,58%
Gef. C 74,68% H 4,42%

XXIII. Acetylierung.

0,2 g des Kondensationsproduktes wurden in Pyridin gelöst und mit Acetylchlorid acetyliert. Aus Methanol weiße schuppenförmige Kristalle, die bei 235° schmolzen.

0,0127 g Subst.: 0,0324 g CO_2, 0,0041 g H_2O.
$C_{21}H_{14}O_6$ Ber. C 69,61% H 3,87%
Gef. C 69,58% H 3,61%

XXIV. 1,2-(4-Oxynaphto-1,2)-7,8-dioxy-cumarin.

2,6 g des Esters wurden mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen und 1,3 g Pyrogallol hinzugegeben. Es trat unter Erwärmung und Aufschäumen Reaktion ein. Man ließ über Nacht stehen und arbeitete auf, wie zuvor beschrieben. Aus verdünntem Methanol weiße Kriställchen, die bei 190° schmelzen. Die Ausbeute war sehr schlecht, der größte Teil des Ausgangsmaterials verharzte.

0,0162 g Subst.: 0,0413 g CO_2, 0,0052 g H_2O.
$C_{17}H_{10}O_5$ Ber. C 69,39% H 3,40%
Gef. C 69,53% H 3,59%

XXV. Phenyl-4-oxy-7-cumarin.

5,2 g Benzoylmalonester[1]) und 2,2 g Resorcin wurden in 50 ccm Eisessig gelöst. Dieser wurde dann mit HCl gesättigt. Nach weiterem zweistündigen Einleiten bei 80° wurde über Nacht stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Kondensationsprodukt ab. Es wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt 242°.

0,0182 g Subst.: 0,0505 g CO_2, 0,0068 g H_2O.
$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75,63% H 4,20%
Gef. C 75,68% H 4,18%

[1]) B 20^{1326}.
A 266^{112}.

5,2 g Ester und 2,2 g Resorcin wurden ferner mit 10 ccm konz. Schwefelsäure innig verrieben und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegeben und das Kondensationsprodukt nach einiger Zeit abfiltriert. Aus Methanol umkristallisiert, schmolz es bei 242° wie das mit HCl dargestellte.

XXVI. Phenyl-4-dioxy-7,8-cumarin.

5,2 g Benzoylmalonester und 2,5 g Pyrogallol wurden nach v. Pechmann mit konz. Schwefelsäure kondensiert. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Aus verdünntem Methanol fast farblose Kristalle, die bei 186° schmolzen.

	0,0191 g Subst.: 0,0496 g CO_2, 0,0067 g H_2O.	
$C_{15}H_{10}O_4$	Ber. C 70,87%	H 3,94%
	Gef. C 70,82%	H 3,93%

XXVII. Anisoyl-4-oxy-7-cumarin.

6,1 g Anisoylmalonester wurden mit 2,2 g Resorcin in 60 ccm Eisessig gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach Zugabe von 2 g Zinkchlorid wurde noch weitere 2 Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Man ließ über Nacht stehen und fällte das Cumarin dann durch Eingießen in Wasser. Aus Methanol weiße verfilzte Nädelchen, die den Schmelzpunkt 265° hatten.

	0,0189 g Subst.: 0,0496 g CO_2, 0,0075 g H_2O.	
$C_{16}H_{12}O_4$	Ber. C 71,64%	H 4,48%
	Gef. C 71,57%	H 4,44%

XXVIII. Anisoyl-4-dioxy-7,8-cumarin.

6,1 g Anisoylmalonester und 2,5 g Pyrogallol wurden in der üblichen Weise nach v. Pechmann kondensiert. Aus Benzol oder verdünntem Methanol wurden hellgelbe lange Nadeln erhalten, die 1 Mol Kristallwasser enthielten und bei 177° schmolzen.

	0,0156 g Subst.: 0,0364 g CO_2, 0,0068 g H_2O.	
$C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$	Ber. C 63,58%	H 4,64%
	Gef. C 63,64%	H 4,87%

XXIX. p-Nitro-phenyl-4-oxy-7-cumarin.

5,6 g p-Nitrobenzoylmalonester und 2,2 g Resorcin wurden nach v. Pechmann kondensiert. Aus Methanol hellgelbe Kriställchen, die bei 364° schmolzen.

	0,0140 g Subst.: 0,0327 g CO_2, 0,0041 g H_2O.	
$C_{15}H_9O_5N$	Ber. C 63,60%	H 3,18%
	Gef. C 63,70%	H 3,27%

XXX. p-Nitro-phenyl-4-dioxy-7,8-cumarin.

5,6 g p-Nitrobenzoylmalonester wurden mit 2,5 g Pyrogallol nach v. Pechmann kondensiert. Dabei ergab sich, daß die Reaktion von selbst einsetzt und unter Umständen durch mäßige Kühlung gedämpft werden muß. Aus Methanol oder Benzol erhält man hellgelbe Nädelchen, die bei 281° schmolzen.

0,0188 g Subst.: 0,0414 g CO_2, 0,0050 g H_2O.
$C_{15}H_9O_6N$ Ber. C 60,20% H 3,01%
Gef. C 60,06% H 2,98%

XXXI. Benzyl-4-oxy-7-cumarin.

5,5 g Phenacetylmalonester und 2,2 g Resorcin wurden in 70 ccm Eisessig gelöst und mit HCl gesättigt. Nach weiterem zweistündigem Einleiten bei 80° wurde über Nacht stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser schied sich dann das Kondensationsprodukt aus. Es kristallisierte aus Methanol in Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 207° lag.

Die Kondensation nach v. Pechmann[1]) mit konz. Schwefelsäure führte auch hier zu demselben Ergebnis.

0,0187 g Subst.: 0,0523 g CO_2, 0,0079 g H_2O.
$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. C 76,19% H 4,76%
Gef. C 76,28% H 4,73%

XXXII. Benzyl-4-methoxy-7-cumarin.

3,2 g Benzyl-3-oxy-7-cumarin und 200 ccm ätherische Diazomethanlösung wurden über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein kristallinischer Rückstand. Aus Methanol umkristallisiert schmolz er bei 143°.

Bei dem Versuch, den Stoff zu verseifen, wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

0,0168 g Subst.: 0,0473 g CO_2, 0,0082 g H_2O.
$C_{17}H_{14}O_3$ Ber. C 76,69% H 5,21%
Gef. C 76,79% H 5,46%

XXXIII. Benzyl-4-dioxy-7,8-cumarin.

5,5 g Phenacetylmalonester und 2,5 g Pyrogallol wurden nach v. Pechmann mit konz. Schwefelsäure kondensiert. Aufarbeitung wie sonst. Aus verdünntem Methanol hellgelbe Nädelchen, die mit einem Molekül Kristallwasser kristallisieren. Schmelzpunkt der kristallwasserfreien Substanz 196°.

0,0239 g Subst.: 0,0629 g CO_2, 0,0093 g H_2O.
$C_{16}H_{12}O_4$ Ber. C 71,64% H 4,48%
Gef. C 71,78% H 4,35%

---

[1]) B 17[932].

XXXIV. Furoyl-4-oxy-7-cumarin.

Entsprechende Mengen von Furoylmalonester und Resorcin (5,1 g Ester und 2,2 g Resorcin) wurden nach v. Pechmann[1]) kondensiert. Dabei muß beachtet werden, daß die Temperatur nicht über 40° ansteigt, da sonst Zersetzung eintritt. Auf Zersetzung ist auch die tiefgrüne Farbe, die bei der Kondensation auftritt, zurückzuführen. Die Ausbeute ist nicht gut. Aus Methanol fast farblose Kristalle, die bei 265° unter Zersetzung schmolzen.

0,0296 g Subst.: 0,0742 g CO_2, 0,0088 g H_2O.

$C_{13}H_8O_4$ Ber. C 68,42% H 3,51%
Gef. C 68,37% H 3,33%

XXXV. Furoyl-4-dioxy-7,8-cumarin.

In diesem Fall wurde das Resorcin durch die entsprechende Menge Pyrogallol ersetzt. Dabei ist wiederum die Temperatur unter 40° zu halten. Die Ausbeute ist auch in diesem Fall schlecht. Aus Methanol hellgelbe Nadeln, die bei 178° unter Zersetzung schmolzen.

0,0088 g Subst.: 0,0207 g CO_2, 0,0026 g H_2O.

$C_{13}H_8O_5$ Ber. C 63,93% H 3,28%
Gef. C 64,15% H 3,31%

XXXVI. 1,4-Di-(7-oxy-cumaryl-4)-butan.

Die Kondensation von Adipinoyl-dimalonester[2]) mit Resorcin wurde analog den vorhergegangenen durchgeführt. Die Ausbeute war sehr schlecht. Das dabei erhaltene Produkt war in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Methanol wurde es in weißen Kristallen erhalten, die 1 Mol Kristallwasser enthielten, das sie in der Pistole bei 100° noch nicht abgaben. Bei 325° begannen sie sich braun zu färben und schmolzen dann bei 344°.

0,0144 g Subst.: 0,0352 g CO_2, 0,0063 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_6$ Ber. C 66,67% H 5,05%
Gef. C 66,67% H 4,89%

---

[1]) B 17^{932}.
[2]) Scheiber und Lungwitz B 42^{1323}.

Lebenslauf.

Am 9. Dezember 1915 wurde ich als Sohn des Musikers Arthur Rossius und seiner Ehefrau zu Wiesbaden geboren. Ich besuchte die Volksschule zu Frankfurt am Main und trat dann 1926 in die Sexta der Sachsenhäuser Oberrealschule ein, an der ich 1935 das Abiturium ablegte. Ich studierte in den Jahren 1935 bis 1939 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main. Nach Ablegung meines zweiten Verbandsexamens am 4. Mai 1938 begann ich bei Herrn Prof. Dr. W. Borsche vorliegende Dissertation, die ich Ende August 1939 wegen meiner Einberufung zum Heeresdienst abschließen mußte. Meine akademischen Lehrer waren Prof. Dr. Borsche, Prof. Dr. Jander, Prof. Dr. Schumacher, Prof. Dr. Magnus, Prof. Dr. Meißner, Prof. Dr. Hahn, Prof. Dr. Küster.

Hans Joachim Rossius.